

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 306 540

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 76 08984

(54) Batterie à électrolyte solide.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). H 01 M 10/36.

(22) Date de dépôt 26 mars 1976, à 16 h 23 mn.
(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le
29 mars 1975, n. P 25 14 034.5 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 44 du 29-10-1976.

(71) Déposant : Société dite : BROWN, BOVERI & CIE AKTIENGESELLSCHAFT, résidant en
République Fédérale d'Allemagne.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Simonnot, Rinuy, Santarelli.

L'invention se rapporte à une batterie à électrolyte solide d'électrolyse et/ou de production d'énergie électrique, à éléments superposés dont chacun comprend un électrolyte solide en plaque comportant sur chaque surface une électrode de faible épaisseur, une cloison hermétique de séparation ou de couverture en céramique conductrice des électrons étant disposée entre deux éléments voisins et à l'extérieur de la batterie, ces cloisons formant avec les électrodes des canaux ouverts raccordés sur les bords des éléments à des collecteurs d'arrivée des corps réactionnels gazeux et d'évacuation du produit formé.

Une pile connue à combustible de ce type est réalisée à la manière d'un filtre-presse et des éléments élastiques assemblent les différents éléments (brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 300 344). Toutefois, les éléments élastiques perdent en général très rapidement leur elasticité aux températures élevées auxquelles ces batteries fonctionnent généralement, de sorte que l'assemblage de la batterie risque de devenir lâche. De plus, des grilles de prélèvement du courant qui augmentent l'encombrement en hauteur et le coût d'ensemble de la batterie et de ses garnitures sont disposées entre les cloisons de séparation et les électrodes placées sur les électrolytes solides. De plus, les cloisons doivent avoir une épaisseur permettant le creusement de canaux de section suffisante.

L'invention a donc pour objet une batterie à électrolyte solide du type mentionné, dont le fonctionnement est amélioré, bien qu'étant d'une construction simplifiée et bon marché. La batterie selon l'invention est simple, elle a un faible encombrement et elle satisfait aux critères de fonctionnement généralement exigés.

Selon une particularité essentielle de l'invention, les électrolytes solides et les électrodes sont ondulés et les cloisons de séparation sont planes ou ces cloisons sont ondulées et les électrolytes ainsi que les électrodes sont plans ou encore, les électrolytes et les électrodes ainsi que les cloisons sont ondulés et ils sont fixés en batterie par des surfaces de contact très faibles sur au moins certaines des vallées et des crêtes des ondu-

lations et les chambres de réaction formées par les ondulations et destinées aux corps réactionnels ont un profil ondulé ou en nid d'abeilles correspondant et leurs extrémités ouvertes débouchent dans des collecteurs disposés sur les surfaces latérales
5 de la batterie.

La forme ondulée des électrolytes solides supportant les électrodes et/ou des cloisons permet de réaliser avec des parois minces de multiples canaux constituant des chambres de réaction et présentant une grande surface de réaction. Les ondulations 10 étant fixées par leurs vallées et leurs crêtes sur des surfaces très faibles de contact de manière à former une batterie, les chambres de réaction sont grandes et la fixation permet de conférer à la batterie une structure autoporteuse. Les collecteurs prévus sur les surfaces latérales de la batterie permettent l'arrivée 15 et l'évacuation des corps réactionnels et des produits formés sur des trajets courts. Les cloisons étant reliées aux électrodes sans interposition de grilles, la résistance interne de la batterie est réduite par la suppression des pièces correspondantes de contact et son rendement en est amélioré. La batterie est ainsi améliorée tout en ayant une structure simple et peu encombrante. Le 20 mode d'exécution selon l'invention n'est pas limité aux batteries à électrolytes solides en matériau déterminé, bien au contraire, ces derniers peuvent être en tout matériau convenable et peuvent consister en électrolytes de céramique, organiques, ou quasi solides, 25 par exemple selon le type et/ou les conditions d'utilisation de la batterie. Il faut entendre par électrolytes quasi solides des électrolytes liquides se trouvant dans un substrat poreux. Lorsqu'il faut des électrodes liquides pour l'arrivée et le départ du courant, les électrodes solides prévues peuvent être supprimées 30 sans inconvénient pour la batterie selon l'invention.

Les différents éléments peuvent être fixés les uns aux autres de toute manière convenable, par exemple par collage. Les électrolytes solides munis d'électrodes et destinés à des batteries fonctionnant à température élevée sont toutefois fixés avantageusement par frittage aux cloisons de séparation et de couverture.
35

Lorsque les différents éléments de la batterie sont super-

posés en ayant des surfaces de contact linéaires, l'expérience a montré qu'il est préférable que les liaisons des électrolytes solides et des cloisons de séparation et de couverture soient hermétiques au moins au voisinage du bord de la batterie. Ainsi, 5 la batterie est fermée de manière simple hermétiquement vis-à-vis de l'extérieur, de sorte qu'aucune garniture hermétique n'est nécessaire.

Selon un mode de réalisation permettant de simplifier considérablement les collecteurs, ceux-ci sont constitués d'au moins 10 un bloc se plaçant sur la surface latérale correspondante de la batterie et dans lequel sont creusés des canaux collecteurs débouchant sur des orifices de raccord et réunissant les chambres de réaction ayant la même fonction. Ces blocs sont de préférence en céramique dans les batteries fonctionnant à des températures 15 élevées et sont fixés par frittage sur les surfaces latérales des batteries. Lorsque la batterie à électrolyte solide est formée d'éléments superposés alternativement plans et ondulés, les électrolytes solides d'un mode de réalisation avantageux, entrant dans le cadre de l'invention, sont plans et les cloisons de séparation 20 sont ondulées et les ondulations de ces dernières se succèdent en se croisant sensiblement à angle droit. Ainsi, les canaux ayant la même fonction débouchent sur des surfaces latérales opposées de la batterie, de sorte que le mode d'exécution et la fixation 25 des collecteurs peuvent être considérablement simplifiés avec un coût réduit.

Il est avantageux dans ce cas que les premiers collecteurs destinés à un groupe de chambres de réaction consistent chacun essentiellement en un chapeau se plaçant sur la surface latérale correspondante de la batterie, tandis que les seconds collecteurs 30 consistent en une chambre entourant la batterie et éventuellement fermée vers l'extérieur. Donc, un collecteur destiné à un groupe de chambres de réaction est monté uniquement sur deux côtés et la batterie ainsi réalisée est entourée par une chambre collectrice dans laquelle les chambres de réaction du second groupe débouchent et qui forme le second collecteur. La chambre collectrice 35 peut alors être fermée vers l'extérieur et comporter des conduits d'arrivée et de départ des corps réactionnels ou elle peut être

ouverte vers l'extérieur. Ce mode de réalisation est particulièrement avantageux lorsque le corps réactionnel utilisé pour le second groupe des chambres de réaction est l'air. Dans les batteries fonctionnant à température élevée, les chapeaux sont de préférence 5 en céramique et fixés par frittage.

Il est par ailleurs avantageux pour l'ensemble de la structure de la batterie à électrolyte solide que les amplitudes des ondulations soient les mêmes.

Selon un mode de réalisation ayant donné de bons résultats, 10 la longueur des ondes sinusoïdales correspond approximativement au quadruple de leur amplitude. Ainsi, les chambres de réaction n'ont pas une section trop faible, d'une part, et la distance séparant les emplacements auxquels l'électrolyte solide ou les électrodes sont fixés à la cloison n'est pas trop grande, d'autre 15 part, de sorte que le courant peut être prélevé en de relativement nombreux emplacements sur les électrodes ou être dirigé sur ces dernières. L'intensité de courant des électrodes est réduite, de même que la résistance interne de la batterie.

L'expérience a montré par ailleurs qu'il est préférable 20 d'utiliser simultanément une partie de la batterie pour l'électrolyse et le reste pour la production d'énergie électrique.

L'invention sera décrite plus en détail en regard des dessins annexés à titre d'exemples nullement limitatifs et sur lesquels :

25 la figure 1 est une vue en perspective d'une batterie selon l'invention à électrolytes ondulés et à cloisons de séparation et de couverture planes, les ondulations ayant toutes la même orientation et un collecteur étant enlevé ;

la figure 2 représente en perspective le collecteur enlevé 30 de la figure 1 ;

la figure 3 est une vue partielle en perspective d'une variante de batterie à électrolyte solide, dont les cloisons de séparation et de couverture sont ondulées et les électrolytes sont plans, les ondulations ayant toutes la même orientation ;

35 la figure 4 est une vue partielle en perspective d'une variante de batterie selon l'invention dont les cloisons de séparation sont ondulées et les électrolytes solides sont plans, les

ondulations des cloisons successives se croisant sensiblement à angle droit ;

la figure 5 est une vue schématique et partielle en perspective d'une autre variante de réalisation d'une batterie selon 5 l'invention à cloisons de séparation et de couverture ondulées et à électrolytes ondulés ; et

la figure 6 est une vue d'ensemble schématique d'une batterie à électrolytes solides, dont les cloisons de séparation et ces électrolytes sont disposés de la manière représentée sur la 10 figure 4.

Les mêmes composants ou les composants ayant les mêmes fonctions portent les mêmes références sur les différentes figures.

La batterie 14 représentée sur la figure 1 comporte des électrolytes ondulés et des cloisons de séparation et de couverture planes, de préférence rectangulaires. Un électrolyte solide 15 constitué d'une plaque ondulée est placé sur la cloison inférieure plane de couverture formée d'une plaque. Des électrodes 2 sont déposées sur les deux surfaces de l'électrolyte. Elles sont constituées d'une cathode et d'une anode poreuses et recouvrent 20 les surfaces de l'électrolyte 1, de manière que les électrodes soient interposées aux lieux de contact des électrolytes et des cloisons de séparation ou de couverture. Une cloison plane 3 de séparation, dont la réalisation correspond approximativement à celle 25 de la cloison 4 de couverture, est par ailleurs placée sur l'électrolyte solide ondulé 1. Le reste de la structure de la batterie parallélépipédique est tel que les électrolytes solides 1 et les cloisons 3 de séparation sont superposés en alternance, l'extrême supérieure étant fermée par une autre cloison 4 de couverture. Les ondulations 13 des différents électrolytes sont approximativement 30 sinusoïdales, elles ont les mêmes fréquence et amplitude et dans chaque cas, une vallée fait face à une crête aux lieux de contact avec les cloisons de séparation, les fréquences de deux ondulations successives étant ainsi déphasées de 180°. Les électrolytes sont fixés aux cloisons de séparation et de couverture en 35 au moins quelques emplacements, mais de préférence, sur la totalité des lieux de contact de manière à conférer à la batterie une bonne

cohérence. Cette fixation peut éventuellement être réalisée avantageusement par frittage.

Les électrolytes solides ondulés sont fixés aux cloisons de séparation de manière que les lieux de fixation ou de contact 5 soient placés en face les uns des autres de manière à éviter les efforts de flexion dans ces cloisons planes.

Les chambres 8 de réaction formant des canaux à profil ondulé sont comprises entre les électrolytes solides 1 et les cloisons planes 3 de séparation et 4 de couverture. Elles vont d'une surface 10 ce extrême à l'autre de la batterie où elles débouchent dans des collecteurs rapportés 5. La figure 1 ne montre que le collecteur rapporté arrière 5 tandis que le collecteur antérieur est enlevé de manière à permettre de voir la structure interne de la batterie.

La figure 2 représente individuellement ce collecteur antérieur 15 5 qui se monte sur la surface extrême antérieure de la batterie, bien entendu exactement de la même manière que le collecteur arrière lorsque la batterie est prête à entrer en service.

Les collecteurs 5 des batteries fonctionnant à température élevée sont constitués de blocs de céramique en forme de plaques 20 dans lesquelles les canaux collecteurs 12 et des orifices 11 de raccord sont percés pour permettre l'arrivée des corps réactionnels de l'extérieur et l'évacuation des produits formés vers l'extérieur. Les collecteurs 5 se fixent de préférence sur la batterie parallélépipédique par frittage.

25 Les surfaces latérales de la batterie peuvent aussi être fermées par des plaques. Il est toutefois préférable que les extrémités latérales 22 des électrolytes ondulés 1 soient fixées hermétiquement aux cloisons de séparation et de couverture le long des lieux correspondants de contact. Ainsi, la batterie, c'est-à-dire 30 les chambres de réaction sont fermées hermétiquement de manière simple vers l'extérieur, de sorte qu'aucune cloison latérale de couverture n'est nécessaire.

Les cloisons 3 de séparation des batteries ainsi réalisées ont deux fonctions différentes. Elles doivent d'une part séparer 35 les corps réactionnels et donc doivent être hermétiques et d'autre part, elles doivent relier les électrodes des électrolytes solides

successifs en assurant la conduction électrique. Elles connectent ainsi en série électriquement les différents éléments de la batterie de manière qu'une tension correspondant au nombre de ces éléments puisse être prélevée sur les cloisons 4 de couverture qui 5 constituent des prises. Lorsque la batterie est utilisée en électrolyseur, une tension correspondante doit par contre être appliquée à ces cloisons.

La structure de la figure 1 à électrolytes ondulés 1 et cloisons planes 3 de séparation est à préférer lorsqu'une batterie de dimensions données doit comprendre des électrolytes solides ayant de grandes surfaces de réaction, c'est-à-dire lorsque la batterie doit délivrer une grande puissance sous un faible volume et/ou un faible poids.

En variante de réalisation de la batterie, les électrolytes solides 1 et les électrodes 2 sont plans et les cloisons 3 de séparation et 4 de couverture sont ondulées. La figure 3 représente partiellement en perspective la structure d'une batterie de ce type, cette disposition permettant la réalisation d'une batterie correspondant à celle de la figure 1, c'est-à-dire ayant une forme 20 parallélépipédique.

Le mode de réalisation de la figure 3 est à préférer lorsque les électrolytes solides et les électrodes doivent être d'un mode de réalisation simple, c'est-à-dire lorsque le matériau utilisé pour les électrolytes n'autorise que des mises en forme 25 simple.

En variante de réalisation, la batterie à électrolytes solides comporte des chambres de réaction qui se croisent sensiblement à angle droit. Dans ce cas, les cloisons 3 de séparation et 4 de couverture sont ondulées et les électrolytes 1 ainsi que 30 les électrodes 2 sont plans, de la manière représentée en vue partielle sur la figure 4.

Les ondulations 13 de deux cloisons successives 3 inscrivent donc un angle d'approximativement 90°. Ce mode de réalisation aussi parallélépipédique a l'avantage que les canaux qui débouchent ou 35 aboutissent sur une surface latérale de la batterie ont la même fonction et donc ce mode de réalisation est à préférer lorsque les

collecteurs doivent être d'une réalisation particulièrement simple.

Finalement, selon une autre variante de réalisation de l'invention, les cloisons 3 de séparation ainsi que les électrolytes solides 1 et les électrodes 2 sont ondulés et sont fixés aux fonds et sommets 31 des vallées et des crêtes, de sorte que la batterie parallélépipédique a en section une forme en nid d'abeilles. Par ailleurs, la structure de la batterie correspond à celle de la figure 1. Ce mode de réalisation est à préférer lorsque la structure doit être stable, que les chambres 8 de réaction doivent avoir une grande section et que les électrolytes solides doivent avoir une grande surface.

La figure 6 représente l'ensemble d'une batterie à électrolytes solides selon le mode de réalisation de la figure 4 et à collecteurs selon un mode de réalisation particulièrement simple.

La batterie est également constituée d'un assemblage parallélépipédique d'électrolytes solides 1 et de cloisons 3 de séparation entre des cloisons planes 4 de couverture. Les cloisons de séparation comportent dans le cas particulier des ondulations qui se croisent à angle droit, de sorte que les chambres de réaction ayant la même fonction ne débouchent que sur une surface extrême de la batterie. Il est possible ainsi de réaliser les collecteurs 15 de manière particulièrement simple. Ceux-ci consistent en effet en chapeaux rapportés, de la manière représentée sur la figure 6, qui comportent une cavité 24 dans laquelle les chambres 8 de réaction débouchent. Un conduit 23 d'arrivée ou de départ est raccordé à chacune des cavités 24. La figure 6 représente le chapeau droit 15 en coupe partielle et non assemblé, de manière à permettre de voir la structure de la batterie, ce chapeau étant bien entendu fixé en service sur la batterie exactement de la même manière que le chapeau gauche 15. Le second collecteur destiné au second groupe de chambres 8 de réaction qui sont perpendiculaires à celles du premier groupe consiste en une chambre collectrice 17 qui entoure entièrement la batterie 14 et qui est fermée vers l'extérieur par une enveloppe 25. Ce mode de réalisation connaît particulièrement bien lorsque le second groupe des chambres de réaction doit être balayé par l'air ambiant. Dans ce cas, les cloisons 4 de couverture peuvent aussi être ondulées.

L'air arrive dans cette batterie par un orifice d'admission 26 dans la chambre collectrice 17 d'où il pénètre dans les chambres correspondantes 8 de réaction, tandis que les produits formés et l'air en excès sortent des chambres de réaction et 5 parviennent aussi dans la chambre collectrice 17. L'air en excès et les produits de réaction sont évacués vers l'extérieur par un orifice de sortie 27. Il est possible aussi de renoncer à l'enveloppe 25 et de prélever l'air directement sur l'ambiance.

Lorsque la batterie à électrolyte solide doit fonctionner 10 en électrolyseur, par exemple de l'eau, la vapeur d'eau devant être dissociée arrive dans un groupe de chambres de réaction par les collecteurs correspondants et l'air qui constitue un fluide de refroidissement arrive par l'autre groupe de chambres. L'hydrogène produit ainsi que la vapeur d'eau en excès et l'oxygène dégagé 15 ainsi que le reste de l'air peuvent être prélevés à la sortie des chambres correspondantes de réaction sur les collecteurs correspondants. Le courant électrique nécessaire à l'électrolyse est appliqué aux cloisons 4 de couverture.

Lorsque par contre la batterie à électrolyte solide doit 20 produire du courant électrique, l'un des groupes des chambres de réaction, dont les électrodes sont des anodes, est alimenté en combustible, par exemple en hydrogène, tandis que l'autre groupe des chambres de réaction, dont les électrodes sont des cathodes, est alimenté en oxydant, par exemple en air. Le courant produit par 25 la combustion électrochimique est prélevé sur les cloisons 4 de couverture et les produits formés ainsi que par exemple l'eau et l'azote sont évacués aux extrémités des chambres correspondantes de réaction par les autres collecteurs.

Les cloisons 4 de couverture peuvent être planes ou ondu- 30 lées dans les exemples décrits et représentés de réaction. Il est toutefois plus simple que les cloisons de séparation et les cloisons de couverture aient la même forme et soient en la même matière.

Il va de soi que les batteries décrites et représentées 35 peuvent subir diverses autres modifications sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Batterie à électrolyte solide d'électrolyse et, le cas échéant ou en variante, de production d'énergie électrique, à éléments superposés dont chacun comprend un électrolyte solide en forme de plaque dont chaque surface supporte une électrode de faible épaisseur, une cloison hermétique de séparation ou de couverture en céramique conductrice des électrons étant disposée entre deux éléments voisins et sur les extrémités de la batterie, ces cloisons formant avec les électrodes des canaux ouverts qui sont raccordés sur les bords des éléments à des collecteurs d'arrivée des corps réactionnels gazeux ou d'évacuation des produits formés, ladite batterie étant caractérisée en ce que les électrolytes solides ainsi que les électrodes sont ondulés et les cloisons de séparation sont planes, ou les cloisons de séparation sont ondulées et les électrolytes solides ainsi que les électrodes sont plans, ou encore les électrolytes solides ainsi que les électrodes et les cloisons de séparation sont ondulés, et ils sont fixés sur des surfaces très faibles de contact par au moins certaines des vallées et des crêtes de manière à former une batterie, lesdites chambres de réaction destinées aux corps réactionnels et formées par les ondulations ayant en conséquence un profil ondulé ou en nid d'abeilles et leurs extrémités ouvertes débouchant sur des collecteurs placés sur les surfaces latérales ou extrêmes de la batterie.

2. Batterie selon la revendication 1, destinée à des températures élevées, caractérisée en ce que les électrolytes solides supportant les électrodes sont fixés par frittage sur les cloisons de séparation et de couverture.

3. Batterie selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que les électrolytes solides munis des électrodes ainsi que les cloisons de séparation et de couverture sont reliés par toutes les vallées et crêtes des ondulations.

4. Batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, à éléments superposés et à surfaces linéaires de contact, caractérisée en ce qu'au moins les liaisons des électrolytes solides et des cloisons de séparation ou de couverture qui sont voisines du bord de la batterie sont hermétiques.

5. Batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les collecteurs sont formés d'au moins un bloc se montant sur une surface latérale ou extrême de la batterie et dans lequel sont creusés des canaux collecteurs qui aboutissent à des orifices de raccord et qui réunissent les chambres de réaction ayant la même fonction.

6. Batterie selon la revendication 5, caractérisée en ce que lesdits blocs sont en céramique et sont fixés par frittage à la batterie.

10 7. Batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, à éléments empilés alternativement plans et ondulés, caractérisée en ce que les électrolytes solides supportant les électrodes sont plans et les cloisons sont ondulées et les ondulations des cloisons successives se croisent approximativement à angle droit.

15 8. Batterie selon la revendication 7, caractérisée en ce que les premiers collecteurs destinés à un groupe de chambres de réaction sont formés chacun essentiellement d'un chapeau monté sur une surface extrême de la batterie, tandis que les seconds collecteurs consistent en une chambre collectrice qui entoure la batterie et qui est éventuellement fermée vers l'extérieur.

20 9. Batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que les amplitudes des ondulations sont les mêmes.

25 10. Batterie selon la revendication 9, caractérisée en ce que les ondulations sont fixées par leurs lignes de crête et de fond les unes aux autres ou aux éléments plans.

30 11. Batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que la longueur des ondulations sinusoidale correspond approximativement au quadruple de leur amplitude.

12. Batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'une partie en est utilisée pour l'électrolyse et le reste est utilisé simultanément pour la production d'énergie électrique.

35 13. Batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'au moins la forme des cloisons de couverture correspond à celle des cloisons de séparation.

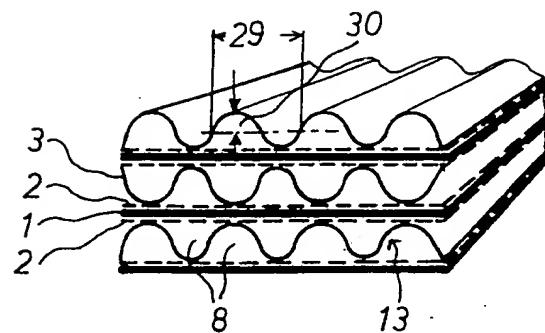


Fig. 3

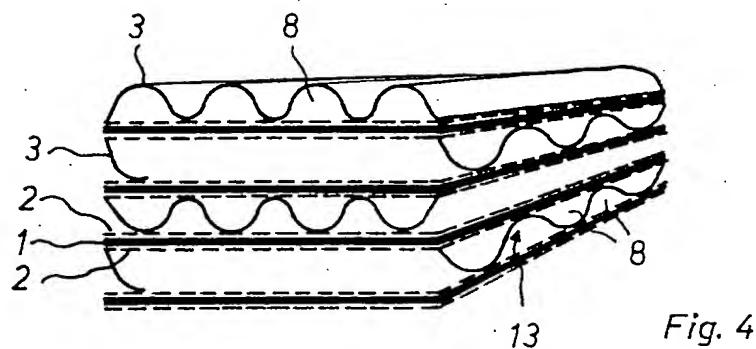


Fig. 4

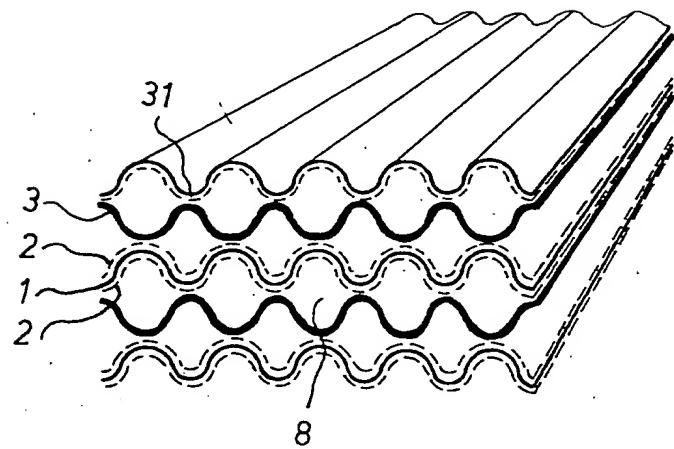
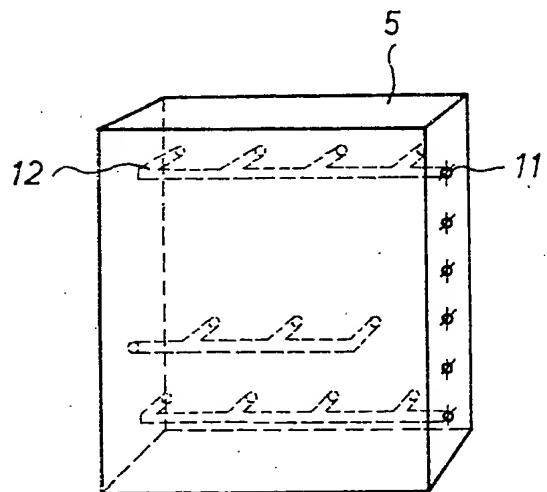
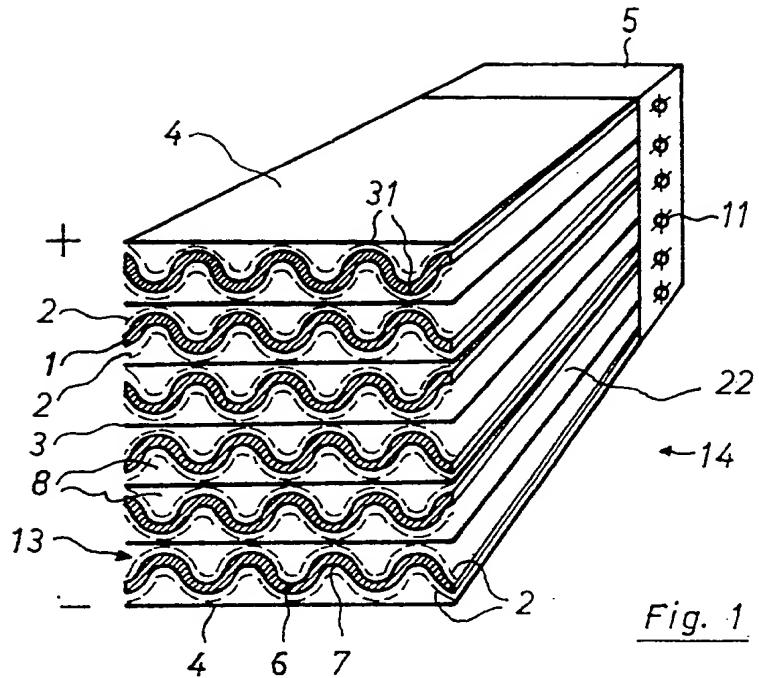


Fig. 5



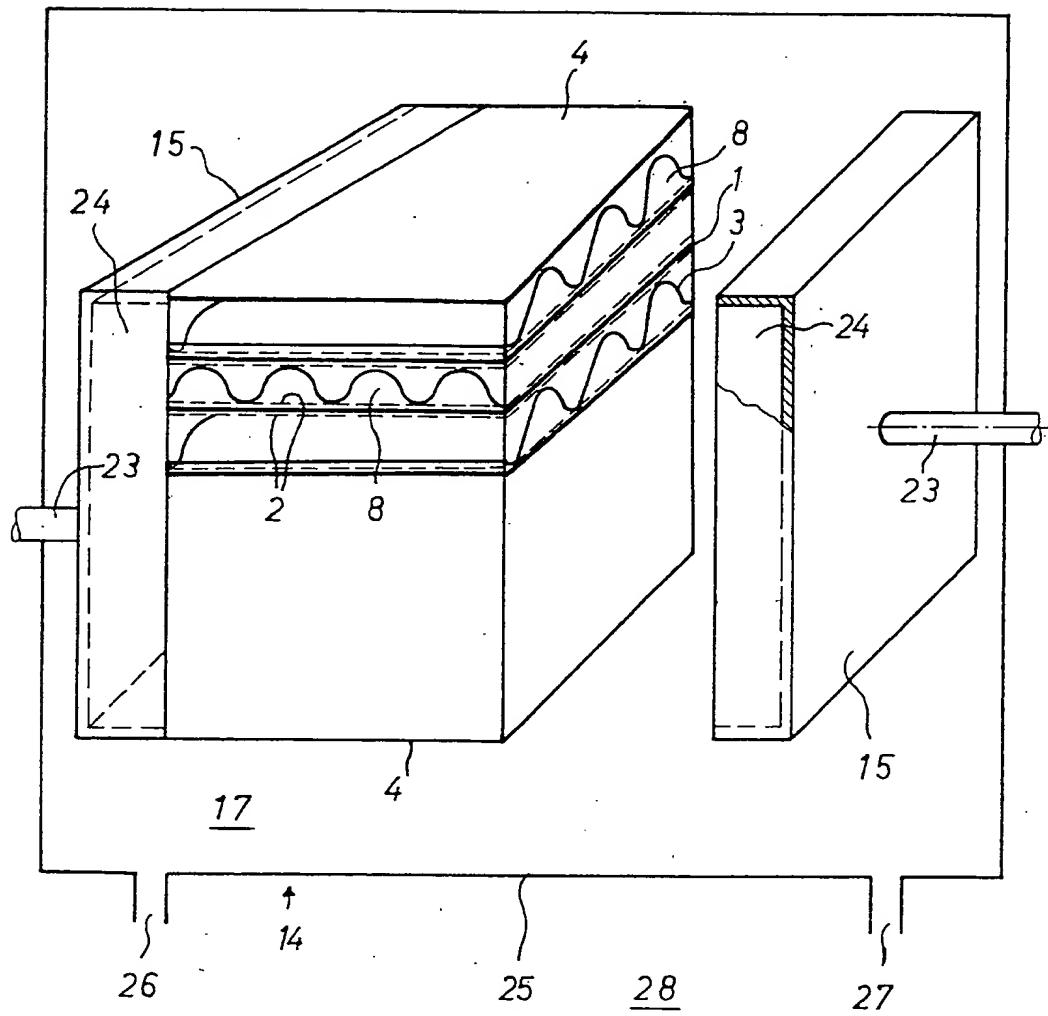


Fig. 6

THIS PAGE BLANK (up to)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (uspto)